



DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

PATENTSCHRIFT 151 331

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

11) 151 331 (44) 14.10.81 Int. Cl. 3
3(51) C 25 D 11/04
21) WP C 25 D / 221 531 (22) 03.06.80

71) siehe (72)

72) Kurze, Peter, Dr.rer.nat. Dipl.-Päd.; Marx, Günter, Prof.
Dr.sc.nat. Dipl.-Chem.; Krysmann, Waldemar, Dipl.-Chem.; Bahr,
Dieter; Schneider, Helmut, Prof. Dr.rer.nat.habil.
Dipl.-Mineraloge, DD

73) siehe (72)

74) Technische Hochschule Karl-Marx-Stadt, BfN/S,
9010 Karl-Marx-Stadt, PSF 964

54) Verfahren zur Herstellung modifizierter Oxidschichten

57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Oxidschichten auf mit Aluminiummetallen beschichteten Substraten, welche metallischer als auch nichtmetallischer Natur sein können. Diese Oxidschichten können teilweise wie auch vollständig, z.B. durch anodische Oxidation unter Funkenentladung durchoxidiert werden und weisen insbesondere bei vollständiger Oxidation ein ervorragendes Haftvermögen sowohl auf metallischen als auch nichtmetallischen Substraten auf. Die Oxidschicht selbst ist auf der Oberfläche aufgerauht und ist ein guter Haftgrund für nachfolgende Beschichtungen. Bei durchoxidierten Metallsubstrat-Oxidschicht-Kombinationen wird die Korrosionsfestigkeit auch bei Temperaturen von 923 K positiv beeinflusst. Durch die modifizierten Oxidschichten auf metallischen Substraten wird eine gute elektrische Isolation bei gleichzeitiger verbesserter Wärmeleitung der Oxidschicht erreicht. Auch auf organischen Substraten, z.B. Epoxidharzen, wird eine spürbare Verbesserung des Isolationsverhaltens nachgewiesen, das Hochspannungsverhalten wird ebenfalls verbessert. Die Verbunde lassen sich in Maschinen-, Fahrzeugbau, in der Chemie- und Elektronikindustrie einsetzen.

-1- 221531

Verfahren zur Herstellung modifizierter Oxidschichten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung modifizierter Oxidschichten auf mit Aluminiummetall beschichteten Substraten, welche metallischer als auch organischer Struktur sein können. Mittels dieses Verfahrens können die Oxidschichten teilweise oder vollständig durchoxidiert werden, daraus ergibt sich der gezielte Einsatz in der Elektrotechnik/Elektronik, im Maschinen- und Fahrzeugbau und in der Chemieindustrie. Da diese modifizierten Oxidschichten auf dem Substrat gut haften und auf Grund ihrer Struktur einen verbesserten Haftgrund aufweisen, lassen sie sich insbesondere mit Lacken, Isolierstoffen u. a. haftfest beschichten und gut umformen. Die verfahrensgemäß hergestellten Schichten sind wegen ihrer guten Korrosionsschutzwirkung, die auch bei hohen Temperaturen erhalten bleibt, im Fahrzeugbau insbesondere für Auspuffanlagen einsetzbar. In der Chemieindustrie können die erfindungsgemäß hergestellten Oxidschichten als Trägermaterialien vorzugsweise für Katalysatoren oder Reaktorauskleidungen Verwendung finden. Auf Grund hoher elektrischer Widerstandseigenschaften und guter Wärmeableitung lassen sie sich insbesonders in der Elektrotechnik und Elektronik einsetzen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es sind Verfahren bekannt, Metalle und nichtmetallische Werkstoffe mit Al_2O_3 aus der Gasphase oder direkt durch Plamaspritzen zu beschichten. Die so erzeugten Oxidschichten sind entweder zu dünn oder spröde und mechanisch nicht stabil oder sie zeigen bei größeren Schichtdicken ein zu geringes Haftvermögen und ungenügendes Umformverhalten. Vielfach weisen diese Schichten eine zu glatte Oberflächenmorphologie auf, so daß sie als Haftvermittler z. B. für Lacke, Farben u. a. Anstrichsysteme sowie als Isolierstoffträger ungeeignet sind. Verfahren zur Herstellung dickerer Schichten, die z. B. durch Plamaspritzen von Al_2O_3 auf metallische Werkstoffe erzeugt werden, zeigen, daß diese Oxidschichten ungenügend geschlossen sind und deshalb für einen dauerhaften Korrosionsschutz bzw. für elektrische Isolationszwecke nicht eingesetzt werden können. Zum anderen läßt sich das Plamaspritzen von Al_2O_3 nicht auf organische Substrate übertragen.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, durch ein neuartiges Verfahren modifizierte Oxidschichten auf metallischen und nichtmetallischen Substraten herzustellen, die eine verbesserte Haftfestigkeit auf dem Substrat aufweisen sowie einen guten Haftgrund für Anstrich- und Isolierstoffsysteme bilden und verbesserte Umform-, Korrosionsschutz-, elektrische Widerstands- und Wärmeleiteigenschaften zeigen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung modifizierter Oxidschichten auf mit Aluminiummetallen beschichteten Substraten zu entwickeln. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß ein Verbund, z. B. mit Aluminium beschichteter Stahl, der durch Aluminieren oder elektrochemische Abscheidung von Aluminium auf Stahl in

nicht wäßrigen Lösungen hergestellt ist, einer anodischen Oxidation unter Funkenentladung in wäßrigen Elektrolyten, gemäß DDWPC25D/211430, unterzogen wird. Dabei wird die Aluminiumschicht teilweise oder vollständig oxidiert, und auf Grund der hohen Temperaturen an der Oberfläche des Aluminiums wird die Oxidschicht mit α - Al_2O_3 angereichert. Durch die hohen Temperaturen im Entladungskanal wird ein Plasmazustand erzeugt, der das sich bildende Al_2O_3 auf der Substratoberfläche aufschmilzt und ein verbessertes Haftvermögen des entstehenden Überzuges erzeugt. Das größte Haftvermögen wird erzielt, wenn die Aluminiumschicht auf dem Substrat vollständig oxidiert wird und mit der Substratoberfläche eine feste chemische Bindung eingeht. Diese Bildung kann bei metallischen Substraten über Zwischenschichten, z. B. mit Spinellstruktur, erzielt werden, die aus einer reaktiven Wechselwirkung Substrat-Oxidschicht hervorgehen. Bei organischen Substraten tritt eine Aufrauhung der Substratoberfläche ein, dabei wird nach dem "Druckknopfmechanismus" das Haftvermögen der Al_2O_3 -Schicht auf dem Substrat wesentlich gesteigert.

Durch Abreißversuche wurde gefunden, daß das Haftvermögen bei teilweise oxidierten Substrat-Oxidschicht-Kombinationen bei ca. 26 MPa, bei vollständig oxidierten Substrat-Oxidschicht-Kombinationen > 30 MPa liegt.

Bei vollständig oxidierten Metallsubstrat-Oxidschicht-Kombinationen wird die Korrosionsfestigkeit bei Temperaturen > 923 K positiv beeinflußt.

Durch die verfahrensgemäß erzeugten modifizierten Oxidschichten auf metallischen Substraten wird eine verbesserte elektrische Isolation bei gleichzeitiger verbesserter Wärmeleitung erreicht.

Auf organischen Substraten, z. B. Epoxidharzen u. a., wird eine Verbesserung des Isolationsverhaltens nachgewiesen, was sich insbesondere bei einer Kombination Substrat-Oxid-Substrat in einem verbesserten Hochspannungsverhalten zeigt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

An einer Eisenprobe, die etwa $10 \mu\text{m}$ mit Aluminium beschichtet ist, wird eine anodische Oxidation unter Funkenentladung durchgeführt. Dabei wird das Aluminium vollständig oxidiert und verbleibt als festhaftende, erschmolzene und geschlossene Oxidschicht auf der Substratoberfläche. Abreißversuche zur Ermittlung des Haftvermögens zeigen an dieser Schicht Werte von $> 30 \text{ MPa}$. Wird die an der vorliegenden Eisenprobe $10 \mu\text{m}$ starke Aluminiumschicht nur $6 \mu\text{m}$ tief mittels anodischer Oxidation unter Funkenentladung durch Veränderung der Oxidationsparameter oxidiert, so erhält man ein Haftvermögen der Oxidschicht auf der Aluminiumunterlage von $\sim 25 \text{ MPa}$.

Ausführungsbeispiel 2

An einer Epoxidharzprobe, die mit einer $5 \mu\text{m}$ starken Aluminiumschicht bedeckt ist, wird eine anodische Oxidation unter Funkenentladung bis zur vollständigen Oxidation des Alumiums durchgeführt. Nach konventionellen Nachbehandlungsmethoden wird die Oxidschicht mit einer weiteren Epoxidharzschicht von $6 - 8 \mu\text{m}$ bedeckt. Messungen der Gleichspannungsdurchschlagfeldstärke zeigen im Vergleich zu reinen Epoxidharzproben eine um $\sim 20 \%$ höhere Belastbarkeit.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung modifizierter Oxidschichten unter Anwendung der anodischen Funkenentladung gekennzeichnet dadurch, daß ein Verbund Substrat-Oxidschicht erzeugt wird, der ein hohes Haftvermögen zeigt sowie korrosionsbeständig, elektrisch isolierend und gut wärmeleitend ist.
2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß das Substrat ein metallisches als auch ein nichtmetallisches Material ist.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2 gekennzeichnet dadurch, daß das Substrat ein organisches Material ist.
4. Verfahren nach Punkt 1, 2 und 3 gekennzeichnet dadurch, daß die zu oxidierende Metallkomponente auf dem Substratwerkstoff teilweise oder vollständig durchoxidiert wird.